

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-228030

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

C 08 J 7/04  
C 09 D 3/72

識別記号

CFD

庁内整理番号

7446-4F  
6516-4J

⑭ 公開 昭和61年(1986)10月11日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全10頁)

⑮ 発明の名称 プライマーコート剤

⑯ 特 願 昭60-66699

⑰ 出 願 昭60(1985)4月1日

⑱ 発 明 者 玉 木 淑 文 泉大津市条南町4-17-310  
⑲ 発 明 者 竹 川 久 男 泉南市信達市場31-367  
⑳ 出 願 人 大日本インキ化学工業 東京都板橋区坂下3丁目35番58号  
株式会社  
㉑ 代 理 人 弁理士 高橋 勝利

明 細 書

1. 発明の名称

プライマーコート剤

2. 特許請求の範囲

(A) 芳香族ジカルボン酸/脂肪(環)族ジカルボン酸 = 70/30 ~ 100/0 (重量比) からなる酸成分(A-1)とグリコール成分(A-2)より構成されるポリエステルポリオールと、(B) ポリイソシアネート化合物と(C) 必要に応じて鎖伸長剤とから得られる高分子量体であって、該高分子量体中ペンダントカルボキシル基を0.5 ~ 6重量%含有し、該カルボキシル基がアンモニアもしくは有機アミンで中和された水性ポリエステルポリウレタン樹脂を含有することを特徴とするプライマーコート剤。

3. 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明はプライマーコート剤特にポリエステル用プライマーコート剤に関するものであり、更に詳しくは、特定の水性ポリエステルポリウレタン

樹脂を含有することを特徴とする、ポリエステル並びに本発明の処理剤により得られるプライマー層の上に被覆される各種被接着体との接着性に優れ、かつ耐ブロッキング性、耐水性に優れたプライマーコート剤に関するものである。

<従来の技術>

二軸延伸されたポリエステルフィルム、就中、ポリエチレンテレフタレートフィルム(以下、これをPETフィルムと略記する。)は電気絶縁性、透明性、寸法安定性および強靱性等に優れることから、絶縁材料、製図、写真用フィルム、磁気テープ、メタル蒸着フィルムあるいは各種包装材等の幅広い分野で利用されている。

しかしながら、一般にPETフィルムはその表面が高度に配向されている為表面の活性に乏しく、かかるPETフィルムの上に被覆される印刷インキ、磁性塗料、金属蒸着層、各種感光材、接着剤等との接着性が悪いという欠点を有している。そこで、こうした他の基材との接着性を向上させる為通常はPETフィルム表面を種々の方法によって活性化

しており、その一つの方法としてプライマーコーティングがある。

従来、プライマーコーティング用の水系加工剤としては主に水性ポリウレタン樹脂あるいは水性ポリエステル樹脂が検討されてきた。例えば①易接着性ポリエステルフィルム(水性ポリウレタン樹脂の塗布、特公昭57-26236号)、②易接着性ポリエステルフィルムの製造法(分子内にスルホン酸塩基を含有する水性ポリエステル樹脂の塗布、特開昭58-1727号)、③水溶性ポリエステル系接着剤(スルホン酸塩基を含有し、かつリン化合物を含有する水性ポリエステル樹脂、特公昭56-5476号)等が挙げられる。

#### <発明が解決しようとする問題点>

しかし、前記①において Impranil DLH および DLN に代表される水性ポリウレタン樹脂は各種被接着体との接着性は良好であるが、一般に脂肪族ポリエステルポリオールあるいはポリエーテルポリオールを主成分としているために、基本的に PET フィルムに対する密着性が充分でなく、従っ

#### <問題点を解決するための手段>

かかる観点から本発明者は、ポリエステルフィルム用プライマーコート剤に関して特に PET フィルムとの接着性、耐水・耐溶剤性等の耐久性並びに耐ブロッキング性に優れ、かつ、かかるプライマー層上に被覆される各種の被接着体に対しても優れた接着性を有するプライマーコート剤に関して鋭意研究した結果本発明に到達したものである。

すなわち、本発明は(A)芳香族ジカルボン酸/脂肪(環)ジカルボン酸=70/30~100/0(重量比)からなる酸成分(A-1)とグリコール成分(A-2)より構成されるポリエステルポリオールと、(B)ポリイソシアネート化合物と(C)必要に応じて鎖伸長剤とから得られる高分子量体であって、該高分子量体中ペンダントカルボキシル基を0.5~6重量%含有し、該カルボキシル基がアンモニアもしくは有機アミンで中和された水性ポリエステルポリウレタン樹脂を含有することを特徴とするプライマーコート剤を提供す

て、結晶配向が完了する前のポリエステルフィルムに塗布した後、延伸処理することが必要であり、またかかる処理を行なってもいまだ充分な接着性が得られていないのが現状である。

又、かかるポリウレタン樹脂は弾性に富んだ柔軟な皮膜を形成する為、ブロッキングを起こし易いという欠点もある。一方、前記②、③の水性ポリエステル樹脂は PET フィルムに対する密着性は良好であるが、いずれも充分な水分散性を得るために親水基としてスルホン酸金属塩基を多く含有しており、このため乾燥後も皮膜中に親水基として残り充分な耐水性が得られず、高湿度下あるいは水浸漬状態では実用に耐えうる接着性、皮膜物性等を保持できず、又、吸湿により経時的にブロッキングを生じ易くなり、例えばプライマー処理した PET フィルムを巻き上げた場合、フィルム表面の固着によって取り扱いが非常に難しくなり作業性を大巾に低下させるだけでなく、商品価値を低下させるという問題がある。

るものである。

本発明は、例えばプラスチック、金属(アルミ、鉄、銅)、ガラス、紙、木材等のプライマーコートとして使用できるが、特にプラスチックに適している。プラスチックとしては、例えば塩化ビニル系樹脂、ポリアミド系樹脂(ナイロン)、ポリエステル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、アクリル系樹脂等が挙げられ、特にポリエステル樹脂が良い。本発明におけるポリエステル樹脂とは、ポリアルキレンテレフタレートの主成分とした例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート等のフィルム、シート、成型物があげられ、又、これらに他の芳香族ジカルボン酸、例えばイソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸等を共重合したもの、あるいはそれらの混合物のフィルム、シート、成型物等も含まれる。

又、本発明は、表面未処理のないポリエステル樹脂に対しても有効なプライマーコート剤となるものであるが、本発明のプライマーコート剤をプ

ライマーコーティングによる効果を更に高める為に、予めコロナ処理、プラズマ処理、アルカリ処理等の物理的あるいは化学的処理されたポリエステル樹脂に対して使用することは何ら差しつかえない。

本発明の水性ポリエステルポリウレタン樹脂の製造において使用されるポリエステルポリオールは、これにより得られる高分子量体にPETフィルムに対する優れた接着性、並びに優れた耐水性、耐ブロッキング性を付与するために、その酸成分(A-1)が芳香族ジカルボン酸/脂肪(環)族ジカルボン酸=70/30~100/0(重量比)からなる主として芳香族系ポリエステルポリオールであることが必要不可欠であり酸成分(A-1)中の芳香族ジカルボン酸が70重量%未満の場合、皮膜の可撓性、衝撃的剥離に対する抵抗力は向上するが、特にPETフィルムに対する接着性及び皮膜の耐水性並びに耐ブロッキング性が著しく低下するため不適当である。

本発明において用いられる酸成分(A-1)と

コール、プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ジプロピレングリコール等の脂肪族ジオール；1,4-シクロヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール等の脂環族ジオール、ビスフェノールA、ハイドロキノン及びそれらのアルキレンオキシド付加体等のジオールが挙げられる。尚、本発明のポリエステルポリオールは、芳香族ジカルボン酸/脂肪(環)族ジカルボン酸=70/30~100/0(重量比)からなる共重合ポリエステルポリオールにのみ限定されることはなく、上記重量比の芳香族ポリエステルポリオールおよび脂肪(環)族ポリエステルポリオールの混合物であっても構わない。

又、この芳香族系ポリエステルポリオールは、最終的に得られる水性ポリエステルポリウレタン樹脂の固型分に対しポリエステルセグメントとし

しての芳香族ジカルボン酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、2,5-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、ナフタル酸、ビフェニルジカルボン酸、1,2-ビス(フェノキシ)エタン-P,P'-ジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸及びそれらの無水物あるいはエステル形成性誘導体、p-ヒドロキシ安息香酸、p-(2-ヒドロキシエトキシ)安息香酸等の芳香族ヒドロキシカルボン酸及びそれらのエステル形成性誘導体が挙げられる。又、脂肪(環)族ジカルボン酸としては、コハク酸、アジピン酸、アセライン酸、セバシン酸、無水マレイン酸、フマル酸等の脂肪族ジカルボン酸、1,3-シクロペンタンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサジカルボン酸等の脂環族ジカルボン酸およびそれらの無水物あるいはエステル形成性誘導体が挙げられる。これらの酸からは、カルボキシル基は供給されない。

グリコール成分(A-2)としては、水酸基を2個有する化合物であり、例えばエチレングリ

て60重量%以上含有されるのが好ましい。

本発明で用いられるポリエステルポリオール(A)は通常線状ポリマーであることが好ましいが、得られる水性ポリエステルポリウレタン樹脂の水分散性、密着性を損わない範囲において、多官能成分の使用は妨げない。かかる多官能成分としては、トリメリット酸、ピロメリット酸、シクロヘキサントリカルボン酸等のポリカルボン酸及びそれらの無水物あるいはエステル形成性誘導体；グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等のポリオールが挙げられる。

本発明のポリエステルポリオール(A)の平均分子量は800~4000であることが好ましく、分子量が800未満の場合、該ポリエステルポリオールより得られるポリエステルポリウレタン中のイソシアネート含有量が多くなり過ぎるため皮膜の可撓性が低下して脆くなると同時にPETフィルムに対する接着性が著しく低下し、又分子量が4000を超える場合は得られる水性ポリエステ

ルポリウレタン樹脂の溶解性並びに経時安定性が悪くなる為不適当である。より好ましい分子量は1000~3000である。

本発明において必要に応じて用いられる鎖伸長剤(C)としては、ペンダントカルボキシル基含有ジオール類や例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ヘキサメチレングリコール、ネオペンチルグリコール等のグリコール類あるいはエチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、フェニレンジアミン、トリレンジアミン、ジフェニルジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノシクロヘキシルメタン、ピペラジン、イソホロレンジアミン等のジアミン類及びヒドラジン等が挙げられる。

又、本発明で使用されるポリイソシアネート化合物(B)としては、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソ

シアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、イソホロレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、1,4-シクロヘキシルレンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、3,3'-ジメチル-4,4'-ビフェニレンジイソシアネート、3,3'-ジメトキシ-4,4'-ビフェニレンジイソシアネート、3,3'-ジクロロ-4,4'-ビフェニレンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、1,5-テトラヒドロナフタレンジイソシアネート等が挙げられる。

本発明の0.5~6重量%のペンダントカルボキシル基を有する水性ポリエステルポリウレタン樹脂を得るためのカルボキシル基の導入方法としては、従来公知のいかなる方法でもよいが、好まし

くは例えば①一般式  $\text{HOCH}_2-\overset{\text{R}}{\underset{\text{COOH}}{\text{C}}}-\text{CH}_2\text{OH}$  (式中Rは

1~3個の炭素原子を有するアルキル基)(I)で表わされる化合物をポリエステルを合成する際にグリコール成分として共重合して得られるペンダントカルボキシル基含有ポリエステルポリオールを使用する方法、あるいは②鎖伸長剤として、前記一般式(I)で代表されるペンダントカルボキシル基含有鎖伸長剤を使用する方法等が使用され、かかる一般式(I)で表わされる化合物としては、2,2-ジメチロールプロピオン酸、2,2-ジメチロール酪酸、2,2-ジメチロール吉草酸等が挙げられる。

又、上記以外のペンダントカルボキシル基の導入方法としては、特公昭52-3438号公報(2個のカルボキシル基含有芳香族ジアミンを鎖伸長剤として使用する方法)、特開昭57-165420号公報(ポリヒドロキシル化合物とジカルボン酸無水物とからの半エステルを鎖伸長剤として使用する方法)、特公昭53-7479号公報(イソシアネート末端プレポリマーに過剰のポリアルキレンポリアミンを反応させてポリウ

レタンウレタポリアミンとした後、無水トリメリット酸を付加させる方法)特公昭52-40677号公報(多価アルコールと多塩基酸から高酸価のポリエステル中間体を合成し、ヒドロキシル基の当量以下のポリイソシアネートと反応させる方法)等が挙げられる。

前記一般式(I)で表わされる化合物の使用量は、安定な水性ポリエステルポリウレタン樹脂を得ると同時に、乾燥後の皮膜に優れた耐水性並びにプライマー層上に被覆される各種被接着体に対する優れた接着性を付与するために重要な因子であり、得られるポリエステルポリウレタン中のペンダントカルボキシル基の含有量がポリエステルポリウレタン樹脂に対して(固型分)0.5~6重量%の範囲に入る様な量をもって反応させることが必要である。

該カルボキシル基の含有量が0.5重量%未満の場合皮膜の耐水性は著しく向上するが、得られる水性ポリエステルポリウレタン樹脂の安定性並びに各種被接着体に対する接着性が低下するため不

適当である。逆に6重量%を越えると各種被接着体に対する接着性は向上するが、皮膚の耐水性、特に水浸漬時の接着強度の低下が著しく不適当である。好ましい範囲は0.5~5重量%である。

本発明の水性ポリエステルポリウレタン樹脂は、従来公知のいかなる方法によっても製造が可能であり好ましくは例えば、イソシアネートに対して不活性でかつ親水性の有機溶剤に前記一般式(1)のカルボキシル基含有化合物を共重合して得られるペンダントカルボキシル基含有ポリエステルポリオール(A)を必要に応じて鎖伸長剤(C)と共にポリイソシアネート化合物(B)と反応させるか、あるいは特定のポリエステルポリオール、(A)、前記一般式(1)のカルボキシル基含有化合物及び必要に応じて鎖伸長剤(C)とをポリイソシアネート化合物(B)と反応させウレタン化した後、アンモニアもしくは有機アミンで中和して水性化(必要に応じて減圧下脱溶剤して)させることにより製造される。また、上記ポリイソシアネート化合物(B)との反応の際、イソシア

エタノールアミン、ジエテルエタノールアミン等の有機アミンが挙げられるが乾燥後の皮膚の耐水性を向上させるためには、水溶性であり、かつ熱によって容易に解離する揮発性の高いものが好ましく、特にアンモニア、トリメチルアミン、トリエテルアミンが好ましい。

又、本発明で用いられるイソシアネートに対して不活性でかつ親水性の有機溶剤としては、例えばテトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、酢酸エチル等のエステル類、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン等のアミド類等が挙げられるが、ポリエステルポリウレタンの水性化後は通常減圧蒸留により除去されるため、又、脱溶剤しないで使用する場合でも乾燥速度を早める為好ましくは水より低沸点の溶剤の使用が望ましい。

かくして得られる本発明の水性ポリエステルポリウレタン樹脂の粒子径は通常5 $\mu$ 以下、好ましくは1 $\mu$ 以下であり、更に好ましくは0.1 $\mu$ 以下

ネート基の当量を活性水素原子に対して過剰にすることによりペンダントカルボキシル基含有イソシアネート未滴プレポリマーとした後、水中で鎖伸長させると同時に中和して水性化させることによっても得られる。ただし、ここで言う水性化とは、樹脂を水中に安定に溶解もしくは分散させることを指す。

又、上記ウレタン化反応においてゲル化を防止するためにメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール類；エチレングリコール、1,3-ブタンジオール等のグリコール類等の反応停止剤を使用することもできる。

かくして得られる本発明のポリエステルポリウレタンの分子量は好ましくは8,000~100,000である。特に好ましくは10,000~50,000である。

本発明で用いられるペンダントカルボキシル基を中和する塩基としては、アンモニア以外に、トリメチルアミン、トリエテルアミン、トリイソプロピルアミン、トリブチルアミン、トリエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、ジメチル

である。この粒子径が大きい場合は、特に希釈時粒子が凝集して沈降し易くなる為、皮膚の透明性が低下したり、あるいは特に膜厚が1 $\mu$ 以下のプライマーコーティングする場合に皮膚が不均一になる為プライマー処理による効果が充分に発現されない等の問題を生じる。

本発明の水性ポリエステルポリウレタン樹脂は、そのままでもプライマーコート剤として使用されるが、耐水性、更には耐溶剤性、耐熱性等の耐久性あるいは耐プロッキング性をなお一層向上させる為にアミノ樹脂、エポキシ化合物、アジリジン化合物、ポリイソシアネート化合物等の架橋剤を併用することができる。例えばアミノ樹脂としては、メチロール化あるいはアルコキシメチロール化した尿素系、メラミン系、ベンゾグアナミン系樹脂等が挙げられる。エポキシ化合物としては、ビスフェノールAあるいは水素化ビスフェノールAのジグリシジルエーテルおよびそのオリゴマー、テレフタル酸、コハク酸等のジグリシジルエステル、エチレングリコールのラクタム類、アセト酢

酸エステル等の活性メチレン化合物、重亜硫酸ソーダ等のブロック剤でブロック化されたポリイソシアネート化合物及びその水分散液であってもよい。

これらの架橋剤には適当量の硬化剤あるいは促進剤を併用することもできる。

本発明のプライマーコート剤には更に必要に応じてブロッキングあるいは滑り性を改良するための無機系微粒子(コロイダルシリカ)濡れ性を改良するためのアニオン系、ノニオン系の炭化水素系あるいはフッ素系の界面活性剤、あるいは帯電防止剤等の助剤を配合して実用に供される。

かくして本発明により得られるプライマーコート剤は、任意の樹脂濃度、好ましくは0.1~20重量%に調整された後、従来公知の塗工法、例えば、グラビアコート法、ロッドコート法、スプレーコート法、エアナイフコート法、ロールコート法等によりポリエステルフィルム上に塗布される。尚、本発明のプライマーコート剤の効果を更に高める為にポリエステルフィルムの二軸延伸工

程中、すなわち、二軸延伸処理が完結する前に塗布してもよい。

#### <作用>

この様にしてなる本発明のプライマーコート剤はPETフィルム上に塗布され、乾燥、更に必要に応じて熱処理されることにより、表面ブロッキング性が極めて少なく、かつ耐水性、接着性に優れた透明で均一な皮膜を形成し、しかもPETフィルム並びにこのプライマー層上に被覆される各種被接着体との接着性にも優れるという特長を有しており絶縁材料、製図材料、感光材料、電子写真材料、磁気記録材料、包装材料等の用途に使用されるPETフィルムへのプライマーコート剤として極めて優れた性能を具備している。

以下、実施例により本発明を更に説明するが、文中「部」及び「多」は特に断わりのない限り重量基準とする。又、本発明はこれに限定されるものではない。

尚、本発明の水性ポリエステルポリウレタン樹脂の各物性の評価方法を次に示す。

#### ① PETフィルムに対する接着性

厚さ100 $\mu$ mなる二軸延伸PETフィルム上に乾燥時の膜厚が約2 $\mu$ mとなるように試料水性分散液を塗布して100℃で1分間乾燥させたのち、ニチバン(株)製の24mm幅の粘着テープによる剥離試験を行ない、五段階評価で示す。

- 1…接着力は非常に弱く、完全に剥離する。
- 2…50%以上剥離する。
- 3…10~50%剥離する。
- 4…接着力はかなり強く、10%未満しか剥離しない。
- 5…接着力は非常に強く、全く剥離しない。

#### ② 磁性塗膜に対する接着性

上記①において得られた、プライマー・コーティング後のPETフィルム上に下記の組成の磁性塗料を、乾燥時の膜厚が約10 $\mu$ mとなるように、バーコーターで塗布して80℃で乾燥せしめ、更に60℃で1日熱処理したのち、ニチバン製粘着テープによる剥離試験を行ない、①に定義された五段階の評価によって示す。

「クリスポン4216」(大日本インキ化学工業(株)製ポリエステル系ウレタン樹脂)

225部

「ビニライトVAGH」(米国ユニオン・カーバイド社製塩ビ-酢ビ共重合体)

40部

シクロヘキサノン/メチルエチルケトン=1/1(重量比)なる混合溶剤

435部

$\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  磁性粉末

350部

カーボン・ブラック

12部

「パーノックD-750」(大日本インキ化学工業(株)製低分子量ポリイソシアネート)

15部

同 滑 剤

7部

#### ③ インキに対する接着性

下記グラビアインキを、磁性塗料の代わりに用いた以外は上記②と同様に行なう。

「CLS-709白」(大日本インキ化学工業(株)製セロファン印刷用グラビアインキ)

50部

トルエン/酢酸エチル/MEK=1/1/1(重量比)よりなる混合溶剤

100部

#### ④ セラチン膜に対する接着性

2%セラチン水溶液を、磁性塗料の代わりに用いた以外は、上記②と同様に行なり。

#### ⑤ 非プロッキング性

上記①で得られた、プライマー・コーティング後のPETフィルム同士を貼り合わせ、 $100g/cm^2$ の荷重をかけて、40℃、65%R.H.なる雰囲気中に24時間放置したのち、該フィルムを剥がしてそのさいの粘着性を次の三段階評価で示す。

○…全く粘着性がなく、造作なく剥離できる。

△…粘着性は多少あるが、塗布面には変化がない。

×…いずれかの塗布面に粘着による表面欠陥が生じている。

#### ⑥ 耐水性

上記①で得られた、プライマー・コーティング後のPETフィルムを40℃の温水に24時間浸漬

した後、ニチバン製粘着テープによる剥離試験を行ない①に定義された五段階の評価によって示す。

#### ＜ポリエステルポリオール調整＞

温度計、窒素ガス導入管、攪拌機を備えた反応器中で窒素ガスを導入しながら、テレフタル酸664部、イソフタル酸631部、1,4-ブタンジオール472部、ネオペンチルグリコール447部及びジブチル錫オキサイド0.5部を仕込み180～230℃で5時間エステル化した後、酸価<1になるまで230℃で6時間重合反応を行なった。ついで120℃まで冷却しアジピン酸321部、ジメチロールプロピオン酸268部を加え、再び170℃に昇温しこの温度で20時間反応させ、酸価46.5、水酸基価59.8のペンダントカルボキシル基含有ポリエステルポリオールAを得た。同様にしてペンダントカルボキシル基含有ポリエステルポリオールF、及びポリエステルポリオールB、C、D、E、Gを得た(表-1参照)。

表 - 1

ポリエステルポリオール		A	B	C	D	E	F	G
酸成分	テレフタル酸 (部)	664	996	830	830	830	996	830
	イソフタル酸	631	664	697	830	830		465
	セバシン酸			162			808	444
	アジピン酸	321						
グリコール成分	エチレングリコール (部)		504	456		374		453
	1,4-ブタンジオール	472			562		378	
	ネオペンチルグリコール	447		416		598	562	
	ジエチレングリコール		352		631			738
	2,2'-ジメチロールプロピオン酸	268					268	
芳香族ジカルボン酸/脂肪族ジカルボン酸 (重量比)		80/20	100/0	90/10	100/0	100/0	55/45	74/26
酸 価		46.5	0.3	0.6	0.1	0.2	43.4	0.3
水 酸 基 価		59.8	55.9	50.5	86.1	74.5	60.1	172.4

## 実施例 1

ポリエステルポリオール A 1880 部を減圧下 120℃で脱水し、その後80℃まで冷却した後、メチルエチルケトン1412部を加え十分攪拌溶解し、次いで4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート238部を加え70℃で8時間反応させた。反応終了後、40℃まで冷却し10%アンモニア水265部を加えて中和した後、水6090部を加え水溶化した。

得られた透明な反応生成物を減圧下に65℃でメチルエチルケトンを除去した後、水を加えて濃度調整を行ない不揮発分25%の安定な透明コロイド状分散体を得た。このものの粒子径は0.1μ以下であった。この水分散体を100μmのPETフィルム上に固形分2g/m<sup>2</sup>で塗布した後、100℃で1分間乾燥して得られる透明な乾燥皮膜について、接着性、耐水性及び耐ブロッキング性のテストを行なった結果いずれも良好な物性が得られた。更に、プライマー処理された上記PETフィルムに磁性塗料、セロファンインキ、ゼラチン水溶

液を塗布して乾燥せしめた後セロファンテープによる剥離試験を行なった結果、被接着層及びプライマー層のいずれもがPETフィルムから剥離されることなく本発明の水性ポリエステルポリウレタン樹脂が優れた接着性を有することが認められた。実施例2~4, 比較例1~3

実施例1と同様な方法で表-1に示す各種ポリエステルポリオールを使用して実施例2~4, 比較例1~3の水性ポリエステルポリウレタン樹脂を得た。尚、実施例2, 3, 4, 比較例1, 3では2,2-ジメチロールプロピオン酸を鎖伸長剤としてウレタン化を行なった。各々の乾燥皮膜の物性及び接着性を表-2にまとめて示す。

比較例1ではポリエステルセグメントの含有量が低い為、PETフィルムに対する接着性が充分でなく、従って磁性塗料、セロファン、インキ、ゼラチンを塗布した場合でもプライマー層とPETフィルムの間で剥離が起こり充分な接着性は得られない。

比較例2では芳香族ジカルボン酸の含有量が低

い為、耐水性、耐ブロッキング性が充分でなく、接着性も低い。

又、比較例6ではポリエステルポリオールの分子量が低い為、衝撃的剥離に対する抵抗力が弱く、接着力も弱い。それに比べて、本発明の水分散体はいずれも優れた物性及び接着性を示しプライマーコート剤として優れていることが認められる。



表 - 2

ポリエステルポリオール	A (部)	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3
	B	1880						
	C		2000					
	D			2200				
	E				1300			
	F					1500		
	G						1870	
2,2-ジメチロールプロピオン酸 (部)			134	201	67	603		650
ポリインシアネート	ヘキサメチレンジイソシアネート (部)			416				
	トリレンジイソシアネート				256	958		261
	4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート	238					235	
	イソホロンジイソシアネート		218					
配合比 (NCO/OH)		0.95	0.98	0.99	0.98	1.0	0.94	1.0
分子量*		38000	26000	3500	22000	40000	31000	25000
芳香族ジカルボン酸/脂肪族ジカルボン酸 (重量比)		80/20	100/0	90/10	100/0	100/0	55/45	74/26
ペンダントカルボキシル基の含有量 (wt%)		3.3	1.7	2.4	1.4	6.6	3.1	2.3
水分散液の平均粒子径 (μm)		<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
PETフィルムに対する接着性		5	5	5	5	3	5	2
耐プロッキング性		○	○	○	○	○	△-X	○
耐水性		5	5	5	5	1	3	1
磁性塗料に対する接着性		5	5	5	5	3	3~4	2
セロファンインキに対する接着性		5	5	5	5	3	3~4	2
ゼラチンに対する接着性		5	5	5	5	3	3~4	2

\* Gel Permeation Chromatograph により求めたポリスチレン換算の数平均分子量

## 手続補正書 (自発)

昭和60年12月24日

特許庁長官 宇賀道郎 殿

## 1. 事件の表示

昭和60年特許願第66699号

## 2. 発明の名称

プライマーコート剤

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

〒174 東京都板橋区坂下三丁目35番58号

(288)大日本インキ化学工業株式会社

代表者 川村茂邦

## 4. 代理人

〒103 東京都中央区日本橋三丁目7番20号

大日本インキ化学工業株式会社内

電話 東京(03)272-4511(大代表)

(8876)弁理士 高橋勝利

## 5. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

## 6. 補正の内容

- (1) 明細書第27頁第14行の「ポリエステルセグメント」を「芳香族ポリエステルセグメント」と訂正する。
- (2) 同第29頁表-2中実施例3の分子量の欄の「3500」を「35,000」と訂正する。
- (3) 同第29頁表-2中比較例2のPETフィルムに対する接着性の欄の「5」を「2」と訂正する。

(以上)

手続補正書(自発)

昭和61年2月7日

特許庁長官 宇賀道郎 殿

1. 事件の表示

昭和60年特許願第66699号

2. 発明の名称

プライマーコート剤

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

〒174 東京都板橋区坂下三丁目35番58号

(288) 大日本インキ化学工業株式会社

代表者 川村茂邦

4. 代理人

〒103 東京都中央区日本橋三丁目7番20号

大日本インキ化学工業株式会社内

電話 東京(03)272-4511(大代表)

(8876) 弁理士 高橋勝利



5. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

6. 補正の内容

(1) 明細書第29頁の表-2の実施例2のインホロンジイソシアネートの欄の「218」を「435」と訂正する。

(2) 同第29頁の表-2の比較例1の耐プロキシング性の欄の「○」を「△」と訂正する。

(3) 同第29頁の表-2の比較例2の耐水性の欄「3」を「1」と訂正する。

(4) 同第29頁の表-2の比較例2の磁性塗料に対する接着性の欄、セロファンインキに対する接着性の欄及びセラテンに対する接着性の欄の「3~4」を「2」と訂正する。

(以上)

手続補正書

昭和61年6月18日

特許庁長官 宇賀道郎 殿

1. 事件の表示

昭和60年特許願第66699号

2. 発明の名称

プライマーコート剤

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

東京都板橋区坂下三丁目35番58号

(288) 大日本インキ化学工業株式会社

代表者 川村茂邦

4. 代理人

〒103 東京都中央区日本橋三丁目7番20号

大日本インキ化学工業株式会社内

電話 東京(03)272-4511(大代表)

(8876) 弁理士 高橋勝利

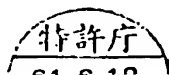


5. 補正命令の日付

自 発

6. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄



7. 補正の内容

(1) 明細書の第6頁8行目の記載を次のように訂正する。

「レタン樹脂、アクリル樹脂、エチレン・酢酸ビニル系共重合体、エチレン・ビニルアルコール系共重合体などが挙げられ、特に」

以上